

⑨ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑪ DE 3927787 A1

⑳ Aktenzeichen: P 39 27 787.9  
㉑ Anmeldetag: 23. 8. 89  
㉒ Offenlegungstag: 28. 2. 91

⑤ Int Cl 5  
B 01 D 61/36  
B 01 D 71/06  
B 01 D 71/64  
C 07 D 233/72  
B 01 D 53/22  
// B32B 5/18,  
C01B 21/04

DE 3927787 A1

⑦ Anmelder:  
Bayer AG, 5090 Leverkusen, DE

⑧ Erfinder:  
Ohst, Holger, Dipl.-Chem. Dr., 5068 Odenthal, DE;  
Hildenbrand, Karlheinz, Dipl.-Chem. Dr.; Rhein, Rolf,  
Dipl.-Chem. Dr., 4150 Krefeld, DE; Hugl, Herbert,  
Dipl.-Chem. Dr., 5060 Bergisch Gladbach, DE

⑤ Verbundmembran, ihre Herstellung und Verfahren zur Pervaporation und Gastrennung durch Einsatz dieser Verbundmembran

Eine Verbundmembran, bestehend aus

- i) einer mikroporösen, anorganische Füllstoffe enthaltenden Membran aus einem filmbildenden, thermoplastischen Polymer, wobei die Füllstoffe eine spezifische Oberfläche von 5-200 m<sup>2</sup>/g aufweisen und 60-90 Gew.-% des Gesamtgewichts der Membran darstellen, und
  - ii) einer auf der Membran angebrachten permselektiven elastomeren Trennschicht,
- ist ausgezeichnet geeignet für Verfahren zur Pervaporation und Gastrennung.

DE 3927787 A1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft neue Verbundmembranen, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und Verfahren zur Pervaporation und Gastrennung durch Einsatz dieser Verbundmembranen.

Bei der Pervaporation wird ein Gemisch verschiedener flüssiger Stoffe in flüssiger oder verdampfter Form (Feed) an eine Membran herangebracht, die ein unterschiedliches Durchlaßvermögen für die einzelnen Stoffe des Feed hat. Auf der anderen Seite der Membran wird ein gasförmiges Permeat aufgefangen, welches an einzelnen Stoffen oder Stoffgruppen des Feed stark angereichert bzw. abgereichert ist. Dieses Permeat kann beispielsweise zur weiteren Verarbeitung wieder kondensiert werden. Die Pervaporation unter Benutzung eines gasförmigen Feed ist ferner verfahrenstechnisch mit der Gastrennung gleichzusetzen.

Pervaporationsverfahren sind wertvolle Ergänzungen zu anderen Verfahren der Stofftrennung, wie der Destillation oder der Absorption. Wertvolle Dienste leisten sie beispielsweise bei der Trennung azeotrop siedender Stoffgemische sowie bei der Abtrennung unerwünschter Stoffe in kleinen Konzentrationen in ökologisch relevanten Trennaufgaben.

Für die Herstellung von permselektiven Membranen sind bisher verschiedene Materialien eingesetzt worden, so nicht poröse plastische Membranen aus Polyethylen (US 29 53 520) und Polyurethanmembranen (US 37 76 970; DE-AS 26 27 629).

Für einen wirtschaftlichen Einsatz von Pervaporationsmembranen sind u. a. die folgenden Anforderungen zu erfüllen:

- a) eine möglichst hohe Selektivität bezüglich der zu trennenden Stoffe,
- b) eine möglichst hohe Permeationsstromdichte und
- c) eine möglichst lange Lebensdauer (mechanische und chemische Stabilität).

Die geforderten Eigenschaften schließen sich häufig aus dem Eigenschaftsbild der denkbaren Materialien aus, so daß viele filmbildende Polymere vom Einsatz in der Membrantechnologie ausgeschlossen sind. Ein besonderes Problem bildet die Verwirklichung einer hohen Permeationsstromdichte. Hierzu ist grundsätzlich eine möglichst dünne, selektiv wirkende Membran erforderlich, die jedoch ihrerseits im allgemeinen nicht die erforderliche mechanische Stabilität aufweist. Daher sind bereits Verbundmembranen vorgeschlagen worden, die aus einer porösen Stützstruktur und einer dünnen selektiv wirkenden Schicht bestehen (Chem.-Ing.-Tech. 60 (1988), 590). Für die poröse Stützstruktur werden hierzu Ultrafiltrationsmembranen vorgeschlagen, deren Oberflächenporosität jedoch, bestimmt durch ihren Einsatzzweck, sehr gering ist, so daß eine gewisse Permeationsstromdichte nicht überschritten werden kann.

Es wurde nun gefunden, daß die aus EP 77 509 bekannten Ultrafiltrationsmembranen im Verbund mit einer permselektiven elastomeren Trennschicht Verbundmembranen geben, die eine hohe Selektivität mit hohen Permeationsstromdichten und ausgezeichneter chemischer und mechanischer Beständigkeit vereinen.

Die Erfindung betrifft demnach Verbundmembranen, bestehend aus

- i) einer mikroporösen, anorganische Füllstoffe enthaltenden Membran aus einem filmbildenden, thermoplastischen Polymer, wobei die Füllstoffe eine spezifische Oberfläche von 5—200 m<sup>2</sup>/g aufweisen und 60—90 Gew.-% des Gesamtgewichts der Membran darstellen, und
- ii) einer auf der Membran aufgetragenen permselektiven elastomeren Trennschicht.

Als Füllstoffe eignen sich anorganische Materialien, die bevorzugt einen mittleren Teilchendurchmesser von 0,05—0,5 µ, besonders bevorzugt 0,2—0,4 µ (Bestimmung mit Hilfe elektronenmikroskopischer Auszählmethoden) aufweisen. Geeignete Materialien hierfür sind Titandioxid, Ruß, Eisenoxid, Aluminiumoxid, SiO<sub>2</sub>, Gips, Bariumsulfat, Zinkoxid, Zinksulfid, Talkum (Magnesiumsilikat), Alumosilikate, wie Kaolinit, "China clay" oder Glimmer, Calciumcarbonat, wie Calcit, Dolomit, Kreide oder Diatomeenerde, und Zeolithe natürlicher oder synthetischer Herkunft. Viele der genannten Stoffe sind Handelsprodukte verschiedener Hersteller und sind gleichermaßen geeignet, wenn sie im geeigneten Bereich der Teilchendurchmesser und der spezifischen Oberfläche liegen. Die Pigmente können in einer dem Fachmann geläufigen Weise vor ihrem erfindungsgemäßen Einsatz mit einem Dispergiermittel behandelt werden.

In bevorzugter Weise wird Titandioxid oder ein Gemisch von Füllstoffen, in dem Titandioxid mindestens 50 Gew.-% des Gemisches ausmacht, eingesetzt. Es kann vorteilhaft sein, organisch modifiziertes Titandioxid aus Gründen besserer Verträglichkeit mit der Polymermatrix einzusetzen.

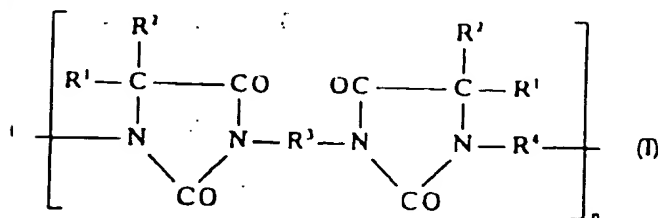
Der bevorzugte Anteil des Füllstoffes am Gesamtgewicht der Membran beträgt 70—90 Gew.-%; die bevorzugte spezifische Oberfläche beträgt 5—15 m<sup>2</sup>/g.

Filmbildende, thermoplastische Polymere, die mit den genannten Füllstoffen in den genannten Mengen eine erfindungsgemäß brauchbare, mikroporöse Membran ergeben, sind Polykondensate, wie Polyamide, Polyimide, Polyamidimide, Polyhydantoine, Polymere mit aromatischen Heterocyclen, Polyparabansäuren oder cyclische Polyharnstoffe, Polysulfone, Polyetherketone sowie Polyacrylnitrile und Acrylnitrilcopolymerisate, die gegebenenfalls kationische oder anionische Gruppen tragen können. Solche Polymere sind bekannt (unter anderem DE-OS 26 42 979, DE-OS 25 54 922, DE-OS 14 94 433, DE-OS 15 70 552, DE-OS 17 20 744, DE-OS 17 10 146, DE-OS 20 03 398, EP 4287, EP 8895); unter diesen Polymeren, die alle gemeinsam mit den Füllstoffen mikroporöse Membranen mit Porendurchmessern im Bereich von 0,001 bis 10,0 µm bilden, kann der Fachmann für die Anwendung auf bestimmte, durch Pervaporation zu behandelnde Stoffgemische das chemisch geeignetste auswählen.

Diese Polymeren sollten einen Erweichungspunkt von oberhalb 120°C, bevorzugt von oberhalb 150°C haben,

um für die Verfahrenstemperatur der Pervaporation und Gastrennung einen ausreichenden Spielraum zu haben. Diese Forderungen werden in bevorzugter Weise von einem Polymer aus der Gruppe der Polyhydantoine, Polysulfone, Polyetherketone, Polyamide, Polyimide, Polyamidinide und Polyparanbansäuren erfüllt. In besonders bevorzugter Weise enthalten solche Polymere aromatische Gruppen in der Polymerkette, beispielsweise Polyamide aus Phenylendiaminen und Isophthalsäure, Polyamide aus Hexamethyldiamin und einer aromatischen Dicarbonsäure wie Terephthalsäure oder Isophthalsäure, Polyimide aus Trimellithsäure oder Pyromellithsäure und einem aromatischen Diamin oder Diisocyanat oder Polysulfon aus Bisphenol A und Bis-(p-chlorphenyl)sulfon.

In ganz besonderer Weise geeignet erweisen sich Polyhydantoine der folgenden Formel



worin

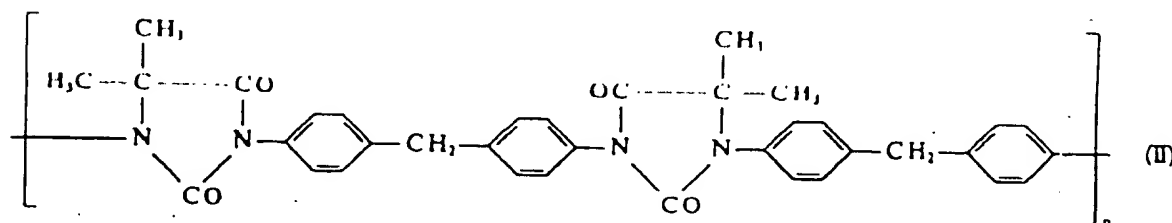
R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> unabhängig voneinander C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-Alkyl und

R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> unabhängig voneinander C<sub>2</sub>–C<sub>8</sub>-Alkyl, C<sub>6</sub>–C<sub>12</sub>-Arylen, –C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–CH<sub>2</sub>–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–, –C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–, –C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–O–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>– oder –C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>–SO<sub>2</sub>–C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>– bedeuten.

C<sub>1</sub>–C<sub>8</sub>-Alkyl ist beispielsweise Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl, Hexyl oder Octyl sowie deren verzweigte Isomere, C<sub>2</sub>–C<sub>8</sub>-Alkyl ist beispielsweise Ethylen, Propylen, Butylen, Hexylen oder Octylen sowie deren verzweigte Isomere, C<sub>6</sub>–C<sub>12</sub>-Arylen ist beispielsweise Phenyl, Biphenyl oder Naphthyl, bevorzugt Phenyl. In weiterer bevorzugter Weise ist mindestens einer der Reste R<sup>1</sup> und R<sup>4</sup> Arylen.

Die Werte für den Index n können in weiten Grenzen schwanken und betragen 2–200, vorzugsweise 2–150.

Beispielhaft sei auf das Diphenylmethan-Polyhydantoin der folgenden Formel hingewiesen:



Während semipermeable Membranen aus den genannten Thermoplasten in einer dem Fachmann bekannten Weise bereits bei geringfügigem Antrocknen irreversibel schrumpfen, zeigen die erfindungsgemäß einzusetzenden, mit anorganischen Füllstoffen angereicherten Membranen dabei keine Beeinträchtigung ihrer Eigenschaften und behalten so ihre ausgeprägte Oberflächenporosität.

Die erfindungsgemäße Verbundmembran besteht weiterhin aus einer auf der Membran nach i) angebrachten permselektiven elastomeren Trennschicht. Hierzu werden diese elastomeren Polymeren mittels herkömmlicher Gießtechnik auf der mikroporösen Membran angebracht. Elastomere Polymere sind beispielsweise Polybutadien, Polyisopren, Polychloropren, Poly(butadien-co-styrol), Poly(dimethylsiloxan), Butadien-Acrylnitril-Mischpolymerisate, Polyetherurethan und/oder Polyesterurethan sowie Polyurethan-Polyharnstoffe. Einige dieser Polymeren, wie Polybutadien, Poly(butadien-co-styrol) erreichen erst nach einer thermischen oder durch aktivierende Strahlung ausgelösten Vernetzung (Vulkanisation) ihre elastomeren Eigenschaften, Lösungsmittel für das Aufbringen dieser Polymeren sind beispielsweise:

Toluol, Cyclohexan, Tetrahydrofuran, Aceton, Methanol, Methyläthylketon, Essigsäureethylester, Dimethylformamid, Alkane bzw. Wasser, wenn die Elastomeren in Form ihrer wäßrigen Dispersionen eingesetzt werden. Oft lassen sich auch vorteilhaft Mischungen dieser Lösungsmittel anwenden.

Die Gießlösungen enthalten die elastomeren Polymeren in einer Konzentration von 5 bis 50 Gew.-%, bevorzugt 10 bis 25 Gew.-% bezogen auf die gesamte Gießlösung.

Die mechanische Stabilität der erfindungsgemäßen Verbundmembranen kann weiterhin in vorteilhafter Weise dadurch gesteigert werden, daß die mikroporöse Membran nach i) zunächst auf eine grobporöse Stützschrift aus einem Vlies oder einem Gewebe angebracht wird, bevor auf i) die Trennschicht nach ii) angebracht wird. Materialien für diese grobporöse Stützschrift sind u. a. Polyethylen, Polypropylen, Polyester oder Glasfaser in Form von Vliesen oder Geweben.

Die Erfindung betrifft weiterhin ein Verfahren zur Herstellung der obengenannten Verbundmembranen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man

a) in die Lösung eines filmbildenden Polymers einen Füllstoff mit einer spezifischen Oberfläche von 5–200 m<sup>2</sup>/g in einer Menge von 60–90 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polymer und des Füllstoffs,

eindispersiert, wobei eine homogene Gießlösung mit einer Viskosität von 500–15 000 cp entsteht,  
 b) diese Lösung zu einer Membran in Form einer Folie, eines Rohres, eines Schlauches oder einer Hohl-  
 faser verarbeitet, wobei das Lösungsmittel durch Fällungs-koagulation entfernt wird, und  
 c) auf der Membran eine permselektive elastomere Trennschicht in Form einer Lösung des Elastomer mit  
 nachfolgender Entfernung des Lösungsmittels durch Abdampfen aufbringt und gegebenenfalls durch Ver-  
 netzung (Strahlen- oder thermische) den Endzustand des Elastomers herstellt.

Die Fällungs-koagulation kann mit dem zusätzlichen Abdampfen des Lösungsmittels verbunden werden.

Als Lösungsmittel kommen hierbei in Frage: Dimethylformamid (DMF), N-Methyl-pyrrolidon (NMP), Dime-  
 thylsulfoxid (DMSO), Dimethylacetamid, Dioxan, Aceton, Methyl-ethylketon oder Cellosolve, bevorzugt DMF  
 und NMP, besonders bevorzugt DMF. Zur Erreichung der genannten Viskosität ist das Polymer im allgemeinen  
 in einer Konzentration von 6–10 Gew.-%, bezogen auf die gesamte Gießlösung, enthalten. In solchen Lösungen  
 wird mit Hilfe eines schnell drehenden Rührers (Dissolver) Füllstoff eindispersiert. Solche Dispersionen können  
 zusätzlich noch etwa 1–10 Gew.-% an  $\text{CaCl}_2$  oder  $\text{LiCl}$ , bezogen auf das Gesamtgewicht der Dispersion, als  
 porenbildende Komponenten enthalten. Solche Dispersionen als Gießlösung werden durch Stehenlassen oder  
 Anlegen eines schwachen Vakuums entgast und dann mit Hilfe eines Rakels in Schichtdicken von 50–400  $\mu$ ,  
 vorzugsweise 80–150  $\mu$  auf ein Trägersubstrat aufgebracht. Das Lösungsmittel wird sodann durch Abdampfen  
 oder in bevorzugter Weise durch Eintauchen in ein Koagulationsbad, beispielsweise in reines Wasser, entfernt.  
 Nach einer Verweilzeit von beispielsweise 2 Minuten kann die mikroporöse, Füllstoffe enthaltende Membran  
 aus dem Koagulationsbad genommen und mit Warmluft getrocknet werden.

Das zum Aufbringen der Gießlösung eingesetzte Trägersubstrat kann ein solches sein, das lediglich zur  
 Herstellung der mikroporösen, Füllstoffe enthaltenden Membran nach i) dient und daher nach dem Koagula-  
 tionsvorgang von i) wieder abgezogen wird. Hierzu muß das Trägersubstrat glatt sein und ist beispielsweise  
 Glas, Polyethylenterephthalatfolie oder ein silikonisiertes Trägermaterial. Soll jedoch die erfindungsgemäße  
 Verbundmembran aus i) und ii) zur Verbesserung der mechanischen Stabilität mit einem Stützmaterial versehen  
 sein, verwendet man als Trägersubstrat flüssigkeitsdurchlässige Materialien wie Vliese oder Gewebe, auf denen  
 die mikroporöse, Füllstoff enthaltende Membran i) eine gute Haftung zeigt. Als Material für eine solche  
 grobporöse Stützschrift eignet sich, wie oben bereits beschrieben, beispielsweise Polyethylen, Polypropylen,  
 Polyester, Polyamid oder Glasfaser in Form von Vliesen oder Geweben. Die Mitbenutzung einer solchen  
 Stützschrift ist für die Herstellung der erfindungsgemäßen Verbundmembranen bevorzugt.

Vor dem Eintauchen der Membran in ein Koagulationsbad können 1–30 Gew.-% des verwendeten Lösungs-  
 mittels bei einer Temperatur von 40–100°C verdampft werden.

Es ist ferner bekannt, zur Vergrößerung der Oberfläche von Membranen diese, außer in der Form von Folien,  
 deren Herstellung soeben beschrieben wurde, auch in Form von Rohren, Schläuchen oder Hohlfasern zu  
 verwenden. Diese können zur Erreichung von maximalen Membranoberflächen bei möglichst geringen Appara-  
 tevolumina in speziellen Trenneinheiten (Modulen) angeordnet und verwendet werden. Solche Rohren, Schläu-  
 che oder Hohlfasern können beispielsweise dadurch hergestellt werden, daß unter Verwendung einer konzentri-  
 schen Zweistoffdüse durch den äußeren Ringspalt die oben beschriebene, Füllstoff enthaltende Gießlösung  
 gepreßt wird, während durch die zentrale Düsenöffnung ein Koagulationsmittel, wie Wasser, und zusätzlich Luft  
 oder ein Inertgas gepreßt werden und die austretende Gießlösung außerdem in ein Koagulationsbad, wie  
 Wasser, eintritt; dadurch wird die Koagulation von innen und von außen vorgenommen.

Auf die mikroporöse, Füllstoff enthaltende Membran i) wird nach der Entfernung des Lösungsmittels durch  
 Verdampfen oder durch Koagulation und Trocknen eine permselektive elastomere Trennschicht durch Gieß-  
 technik aufgebracht. Hierbei ist es aus praktischen Gründen sehr von Vorteil, daß die mikroporösen, Füllstoff  
 enthaltenden Membranen i) in trockenem Zustand gelagert, gehandhabt und weiterverarbeitet werden können,  
 ohne ihre Porenstruktur zu verändern.

Die Stärke dieser Trennschicht beträgt 0,5–500  $\mu$ , bevorzugt 5–50  $\mu$ .

Die erfindungsgemäßen Verbundmembranen eignen sich hervorragend zum Einsatz in Verfahren zur Perva-  
 poration und Gastrennung.

Die Erfindung betrifft daher weiterhin solche Verfahren zur Pervaporation und Gastrennung, die dadurch  
 gekennzeichnet sind, daß eine Verbundmembran der oben beschriebenen Art eingesetzt wird.

Zur Durchführung der Pervaporation wurde eine Apparatur benutzt, wie sie in DE-AS 26 27 629 beschrieben  
 ist. Hierbei wurden die hergestellten Verbundmembranen in eine zusammenschraubbare Meßapparatur einge-  
 setzt, deren obere Hälfte aus einer zylinderförmigen Kammer mit einem Füllvolumen von 300 ml bestand, in die  
 das zu trennende Gemisch (Feed) eingefüllt wurde. Der untere Teil der Apparatur war eine etwa halbkugelför-  
 mige Abdeckung von geringem Volumen mit einem Auslaßstutzen. Die zu prüfende Verbundmembran war  
 durch eine Metallsinterplatte auf der Permeatseite abgestützt; die Abdichtung der Apparatur erfolgte durch  
 Teflon-Dichtungsringe zwischen Oberteil und Membran sowie Sinterplatte und Unterteil der verschraubbaren  
 Apparatur. Die Beschickungsseite der Verbundmembran stand unter dem hydrostatischen Druck des Feed bei  
 Atmosphärendruck, auf der Permeatseite der Membran wurde das Permeat laufend abgesaugt. Dazu war der  
 Auslaßstutzen der Apparatur durch eine Leitung über drei hintereinandergeschaltete Kühlfallen, die mit einer  
 Trockencis-Aceton-Mischung gekühlt wurden, mit einer Vakuumpumpe verbunden. In den Kühlfallen wurde  
 das Permeat praktisch völlig kondensiert. Die wirksame Membranfläche betrug 39,6 cm<sup>2</sup>.

Andere Versuche wurden mit Hilfe eines Pervaporator-Moduls, wie er in DE-OS 34 41 190 beschrieben ist,  
 durchgeführt. Ein solches Modul besteht aus einer Mehrzahl nach Art der Filterpressen oder Plattenwärmetau-  
 scher zusammengesetzten flächigen Bauteilen, wobei jede Pervaporator-Einheit aus einer Feedkammer und  
 einer davon mittels der erfindungsgemäßen Verbundmembran getrennten Permeatkammer besteht, wobei eine  
 Vielzahl von Pervaporator-Einheiten zu einem Modul parallel geschaltet sind, dem Modul ein in gleicher

Bauweise ausgeführt. Der Kondensator zugeordnet ist und das Modul und der Kondensator unter Zwischenlage geeigneter Dichtungen und Ausbildung randseitiger Verbindungs-, Zu- und Abfuhrkanäle mittels Abdeckplatten und Zugankern zu einer Baueinheit verbunden sind.

Die erfindungsgemäßen Verbundmembranen, insbesondere in ihrer bevorzugten Ausführungsform mit einer Stützschiicht aus einem Vlies oder einem Gewebe eignen sich für eine Vielzahl solcher Pervaporationsaufgaben. So ist beispielsweise die Abtrennung von organischen Stoffen aus Wasser mit hohem Trenneffekt möglich. Als organische Stoffe seien hierbei verstanden: Alkohole, wie Methanol, Ethanol, Propanol, Butanol usw.; Ester wie Ethylacetat, Methylacetat, Methylpropionat usw.; Aldehyde und Ketone, wie Acetaldehyd, Aceton, Butanon usw.; aromatische Verbindungen, wie Phenol, Anilin, Chlorbenzol, Toluol, Kresol, die isomeren Chlortoluole usw.; chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Methylenchlorid, Chloroform usw.; Ether, wie Diäthylether, Tetrahydrofuran, Dioxan usw. Diese beispielhaft erwähnten organischen Stoffe sind gekennzeichnet durch eine wenigstens geringe Wasserlöslichkeit und einen für das Verfahren der Pervaporation ausreichenden Dampfdruck. Für diese Trennaufgabe haben sich beispielsweise solche erfindungsgemäßen Verbundmembranen als besonders geeignet erwiesen, bei denen die mikroporöse, Füllstoffe enthaltende Membran i) mit Poly(dimethylsiloxan) als elastomerer Trennschiicht ii) ausgerüstet wurde. Den Verfahren der Pervaporation gemäß bietet die Abtrennung organischer Stoffe in einem Konzentrationsbereich von 10% bis hinunter zu 1 ppm an. Zur Ausbildung der elastomeren Trennschiicht werden beispielsweise Poly(dimethylsiloxane) eingesetzt, die einerseits Vinylsilan-Gruppen und andererseits Hydridosilan-Gruppen enthalten und thermisch unter Katalyse einer Platin-Verbindung eine Hydrosilylierungsreaktion als Vernetzungsreaktion eingehen. Auch sind Vernetzungsreaktionen von Poly(siloxan) möglich durch peroxidische Vernetzung von Vinylgruppen enthaltenden Poly(siloxan), durch photochemische Vernetzung von Acrylat- bzw. Methacrylat-Gruppen enthaltendem Poly(siloxan) oder durch Kondensation von Hydroxyl-haltigem Poly(siloxan) mit tri- oder tetrafunktionellen Silicium-Verbindungen, z. B. Siliciumtetraacetat.

Für diese Trennaufgabe der Abscheidung organischer Stoffe, wie sie oben beschrieben wurden, aus Wasser eignen sich weiterhin erfindungsgemäße Verbundmembranen, die auf der mikroporösen, Füllstoffe enthaltenden Membran i) eine elastomere Trennschiicht ii) aus vernetztem Poly(butadien) sowie Butadien-Styrol-Copolymeren (statistische Copolymere oder Blockcopolymere) oder EPDM-Kautschuk mit Ethyliden-norbornen-Einheiten tragen.

Die Vernetzung der Poly(butadiene) kann erfolgen über das Hinzufügen kleiner Mengen (0,1 bis 4 Gew.-%) eines radikalischen Vernetzers, z. B. Diisopropylperoxidcarbonat oder Dibenzoylperoxid als radikalischem Vernetzer, bei erhöhter Temperatur (typisch 40–80°C) oder durch schwefelhaltige Vernetzungsreagenzien. Ein geeigneter Bereich des Molekulargewichts solcher Poly(butadiene) ist etwa  $M_n = 500\,000 - 2\,000\,000$  g/mol. Der Aufbau der Poly(butadien-co-styrole) kann in einer statistischen Verteilung der Styrol-Monomereinheit im Poly(butadien) gegeben sein oder als Triblock-copolymer mit Styrol-Endblöcken und einem Poly(butadien)-Mittelteil. Vernetzungsreaktion und Molekulargewichte dieser Butadien-Styrol-Copolymere sind analog zu denen der reinen Poly(butadiene).

Eine weitere mit erfindungsgemäßen Verbundmembranen in der Pervaporationsweise zu lösende Aufgabe ist die Abtrennung von Benzol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Propylbenzol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Brombenzol, Phenol, Anilin und anderen aromatischen Stoffen aus aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoffen. Bei dieser Trennaufgabe wurden hervorragende Ergebnisse erzielt, wenn im Rahmen der erfindungsgemäßen Verbundmembran die mikroporöse, Füllstoffe enthaltende Membran i) mit einer elastomeren Trennschiicht ii) aus elastomeren Polyurethanen beschichtet wurde. Eine solche durch elastomere Polyurethane, wie Polyesterurethane oder Polyurethane, beschichtete mikroporöse Membran ist gleichfalls hervorragend geeignet, die Abtrennung von Benzol, Toluol, Xylol, Ethylbenzol, Propylbenzol, Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Phenol, Anilin oder anderen aromatischen Stoffen aus Wasser vorzunehmen.

Als Maß für die Abtrennwirkung wird allgemein der Trennfaktor  $\alpha$  angegeben, der ein Maß für die selektive Permeabilität der Membran darstellt; er ist durch folgende Gleichung definiert:

$$\alpha = \frac{C_{Ap}}{C_{Bp}} \times \frac{C_{Bg}}{C_{Ag}}$$

in der

$C_{Ap}$  und  $C_{Bp}$  die Konzentration der Stoffe A und B im Permeat (p), sowie

$C_{Ag}$  und  $C_{Bg}$  die entsprechenden Konzentrationen im zu trennenden Gemisch (g) (Feed) bedeuten, worin

A jeweils die abzutrennende Komponente und

B die andere oder die übrigen Komponenten des Gemisches bedeuten.

Wegen der weiter oben beschriebenen grundsätzlichen Gleichartigkeit der Pervaporation für den Fall, daß das Feed gasförmig an die Membran herangetragen wird mit der Gastrennung, sind die erfindungsgemäßen Verbundmembranen ebenso in hervorragender Weise für die Gastrennung geeignet. Zur Untersuchung der Gastrennung ist es bei ideal mischbaren Gasen nicht erforderlich, ein Gasgemisch zu untersuchen, sondern es reicht aus, die einzelnen Gase in reiner Form an den Membranen zu testen.

Die Trennleistung solcher Membranen läßt sich für solche Gase dann beschreiben durch das Verhältnis der einzelnen Gaspermeabilitäten zueinander. Eine Membran ist für ein Gas A gegenüber einem Gas B selektiv, wenn gilt

$$\frac{P_A}{P_B} > 1$$

- 5 wobei  $P_A$  und  $P_B$  die Permeabilitäten der Gase A und B bedeuten.

#### Beispiel 1

##### Herstellung einer porösen Trägerstruktur, $TiO_2$ -haltiges Polyhydantoin

- 10 Es wurde eine Gießlösung bereitet, bestehend aus  
 800,0 g 18%ige Lösung von Diphenylmethan-Polyhydantoin in N-Methylpyrrolidon (NMP);  
 816,0 g Titandioxid (Handelsprodukt R-KB® der Bayer AG) mit Hilfe eines Dissolvers in der Lösung suspendiert;  
 und  
 15 480,0 g NMP, wobei die gewünschte Viskosität von 3850 cP erreicht wurde.  
 Das Gewichtsverhältnis thermoplastisches Polymer/Füllstoff betrug 15 : 85.  
 Die Gießlösung wurde mit Hilfe einer Drucknutsche durch ein 25 µm-Metallsieb filtriert, im Vakuum entgast  
 und mit einem Rakelmesser mit einem Naßauftrag von 150 µm auf ein Polypropylen-Vlies aufgebracht. Es wurde  
 in reinem Wasser koaguliert, und die fertige Membran wurde mit Warmluft getrocknet.  
 20 Als Trägervliese können ebenso verwendet werden: Polyethylenvliese, Polyestervliese, Polyestergewebe oder  
 Glasfasergewebe.

#### Beispiel 2

##### Herstellung einer porösen Trägerstruktur, $TiO_2$ -haltiges Polyacrylnitril

- 25 In Analogie zu Beispiel 1 wurde aus  
 400,0 g Dralon T-Lösung, 14%ig in DMF,  
 30 317,3 g Titandioxid R-KB 2 und  
 100,0 g DMF  
 eine Polymer/Füllstoff-Dispersion (15 : 85) mit einer Viskosität von 4680 cP hergestellt und in gleicher Weise wie  
 in Beispiel 1 zu einer porösen Trägerstruktur verarbeitet. Als Trägervliese wurden eingesetzt: Polypropylenvliese  
 35 se und Polyestervliese.

#### Beispiel 3

##### Herstellung einer porösen Trägerstruktur, $TiO_2$ -haltiges Polyamid

- 40 In Analogie zu Beispiel 1 wurde aus  
 400,0 g Durethan T 40-Lösung, 15%ig in DMF,  
 18,0 g  $CaCl_2$  gepulvert,  
 45 340,0 g Titandioxid R-KB 2 und  
 50,0 g DMF  
 eine Polymer/Füllstoff-Dispersion (15 : 85) mit einer Viskosität von 2260 cP hergestellt und in gleicher Weise wie  
 in Beispiel 1 auf einem Polypropylenvlies zu einer porösen Trägerstruktur verarbeitet.  
 50

#### Beispiel 4

##### Herstellung einer porösen Trägerstruktur $TiO_2$ -haltigen Polysulfon

- 55 In Analogie zu Beispiel 1 wurden aus  
 800,0 g%ige Lösung von Polysulfon (Udel 3500) in N-Methylpyrrolidon;  
 816,0 g Titandioxid (Handelsprodukt R-KB® der Bayer AG) mit Hilfe eines Dissolvers in der Lösung suspen-  
 diert; und  
 60 480,0 g NMP  
 eine Polymer/Füllstoff-Dispersion (15 : 85) mit einer Viskosität von 3520 cP hergestellt, filtriert, entgast und in  
 gleicher Weise wie in Beispiel 1 auf einem Polyestervlies zu einer porösen Trägerstruktur verarbeitet.

#### Beispiel 5

##### Herstellung einer Verbundmembran, Poly(dimethylsiloxan) als aktive Trennschicht



Die in Beispiel 1–3 beschriebenen porösen Trägerstrukturen wurden mit einer 50%igen Lösung eines thermisch vernetzbaren Poly(dimethylsiloxan) (Handelsprodukt Silopren 2530® der Bayer AG) in Toluol in einer Naßschichtdicke von 10 µm beschichtet. Nach Abdampfen des Lösungsmittels erfolgte die thermische Vernetzung während einer Stunde bei 80°C.

| Bsp. | Trägerstruktur aus Beispiel | Beschichtungsmaterial | Trockenschichtdicke |
|------|-----------------------------|-----------------------|---------------------|
| 5a   | 1                           | Silopren 2530         | 50 µm               |
| 5b   | 2                           | Silopren 2530         | 50 µm               |
| 5c   | 3                           | Silopren 2530         | 50 µm               |
| 5d   | 4                           | Silopren 2530         | 50 µm               |

## Beispiel 6

## Herstellung von Verbundmembranen, Poly(butadien) als aktive Trennschicht

Die in Beispiel 1 beschriebene poröse Trägerstruktur wurde mit Poly(butadien) und Poly(butadien-co-styrol) in Toluol-Lösung beschichtet. Die Trockenschichtdicke der aktiven Trennschicht wurde berechnet aus dem Feststoffgehalt der jeweils benutzten Gießlösung und der Dicke des Naßauftrags. Einige der in folgender Tabelle angegebenen Elastomeren als aktive Trennschicht wurden durch eine Temperung der gegossenen Membran für 16 Stunden bei 80°C vernetzt, wobei als Vernetzer zuvor Dibenzoylperoxid in den angegebenen Gew.-%-Mengen der jeweiligen Gießlösung angesetzt worden war.

| Bsp. | Trägerstruktur aus Bsp. | Beschichtungsmaterial | Vernetzergehalt | Trockenschichtdicke (µm) |
|------|-------------------------|-----------------------|-----------------|--------------------------|
| 6a   | 1                       | Buna 22 CB            |                 | 35                       |
| 6b   | 1                       | Buna 22 CB            | 0,3%            | 35                       |
| 6c   | 1                       | Buna 22 CB            | 0,6%            | 35                       |
| 6d   | 1                       | Buna 22 CB            | 0,9%            | 35                       |
| 6e   | 1                       | Buna EM 1500          |                 | 30                       |
| 6f   | 1                       | Solpren 1205          |                 | 30                       |
| 6g   | 1                       | Solpren BL 6533       |                 | 30                       |
| 6h   | 4                       | Buna 22 CB            | 0,9%            | 35                       |

Bei Buna 22 CB handelt es sich um ein Poly(butadien) mit einem cis-Gehalt von 98% und einem Zahlenmittel der Molmasse von  $M_n = 600\,000 - 700\,000$ . Buna EM 1500 ist ein statistisches Copolymer aus 77 Gew.-% Butadien und 23% Styrol. Solpren 1205 hingegen ist ein SBS-Triblockcopolymer mit insgesamt 25 Gew.-% Styrol und 75% Butadien, Solpren BL 6533 ist ein Blockcopolymer mit 40 Gew.-% Styrol.

## Beispiel 7

## Verwendung der Verbundmembranen für die Abtrennung von Ethanol aus Wasser durch Pervaporation

Die Pervaporationsexperimente wurden in einer Apparatur, wie sie in DE-AS 26 27 529 beschrieben ist, mit einem Gemisch aus 10% Ethanol und 90% Wasser durchgeführt; die Versuchsdauer betrug jeweils 4 Stunden bei Raumtemperatur, die Zusammensetzung des Permeats wurde refraktometrisch bestimmt.

| Verbund-Membran gemäß | Permeatdruck | Permeatfluß g/m² · h | Konzentration an EtOH im Permeat | Trennfaktor $\alpha_{EtOH}$ |
|-----------------------|--------------|----------------------|----------------------------------|-----------------------------|
| Bsp. 5a               | 3,4 mbar     | 250                  | 25%                              | 3,0                         |
| Bsp. 5b               | 3,5 mbar     | 184                  | 28%                              | 3,5                         |
| Bsp. 5c               | 3,0 mbar     | 315                  | 26%                              | 3,1                         |
| Bsp. 5d               | 0,2 mbar     | 414                  | 16%                              | 1,8                         |
| Bsp. 6a               | 6,6 mbar     | 569                  | 19%                              | 2,2                         |

## Beispiel 8

Mit Hilfe eines Pervaporator-Moduls, wie er z. B. in DE-OS 34 41 190 beschrieben ist, wurde die in Beispiel 5a beschriebene Membran durch Überströmen mit verschiedenen zusammengesetzten Feed-Lösungen getestet. Die

Versuchsbedingungen und Ergebnisse sind in Fig. 1 und 2 dargestellt.

#### Beispiel 9

Verwendung der Verbundmembranen für die Abtrennung von Phenol aus Wasser durch Pervaporation

Die Pervaporationsexperimente wurden analog zu Beispiel 7 durchgeführt mit unterschiedlichen Gehalten von Phenol in der Feed-Lösung.

| Verbund-Membran gemäß | Feedkonzentration an Phenol | Permeatdruck | Permeatfluß $\text{g/m}^2 \cdot \text{h}$ | Konzentration an Phenol im Permeat | Trennfaktor $\alpha_{\text{Phenol}}$ |
|-----------------------|-----------------------------|--------------|---|------------------------------------|--------------------------------------|
| Bsp. 5a               | 0,1%                        | 0,2 mbar     | 58  | 0,7%                               | 6,7                                  |
| Bsp. 5a               | 1,0%                        | 0,3 mbar     | 37  | > 10%*                             | —                                    |
| Bsp. 5a               | 5,0%                        | 6,0 mbar     | 58  | > 10%*                             | —                                    |
| Bsp. 6a               | 0,5%                        | 6,8 mbar     | 179                                       | 1,75%                              | 3,5                                  |

\*) im Permeat trat Phasenseparation ein, so daß der Phenolgehalt nach Überschreiten der Sättigungskonzentration von 10% nicht mehr refraktometrisch bestimmt werden konnte.

#### Beispiel 10

Ähnlich wie in Beispiel 7 wurde das Verhalten der Membran nach Beispiel 5a mit einem Pervaporator-Modul durch Überströmen mit verschiedenen zusammengesetzten Feed-Lösungen (Phenol-Wasser) getestet. Versuchsbedingungen und Ergebnisse sind in den Fig. 3 und 4 dargestellt.

#### Beispiel 11

Verwendung von Verbundmembranen für die Abtrennung von Aceton aus Wasser durch Pervaporation (20 Gew.-% Aceton im Feed)

Die Pervaporationsexperimente wurden analog zu Beispiel 7 durchgeführt.

| Verbund-Membran gemäß | Permeatdruck | Permeatfluß $\text{g/m}^2 \cdot \text{h}$ | Konzentration an Aceton in Permeat | Trennfaktor $\alpha_{\text{Aceton}}$ |
|-----------------------|--------------|---|------------------------------------|--------------------------------------|
| Bsp. 5d               | 16 mbar      | 378                                       | 32%                                | 1,9                                  |
| Bsp. 5a               | 16 mbar      | 110                                       | 85%                                | 23                                   |
| Bsp. 6a               | 16 mbar      | 318                                       | 45%                                | 3,3                                  |
| Bsp. 6b               | 15 mbar      | 181                                       | 86%                                | 24                                   |
| Bsp. 6c               | 16 mbar      | 156                                       | 86%                                | 24                                   |
| Bsp. 6d               | 15 mbar      | 162                                       | 85%                                | 22                                   |
| Bsp. 6e               | 16 mbar      | 30  | 48%                                | 3,7                                  |
| Bsp. 6f               | 18 mbar      | 73  | 80%                                | 16                                   |
| Bsp. 6g               | 16 mbar      | 47  | 62%                                | 6,5                                  |

#### Beispiel 12

Herstellung von Polyurethan-Pervaporationsmembranen für die Abtrennung von Aromaten aus Aliphaten

Die gemäß Beispiel 1 erhaltene poröse Membranmatrix wurde mit einem Polyurethan beschichtet. Hierzu ließ man in bekannter Weise

100,0 g Polybutandioladipat, mittleres Molgewicht etwa  $2250 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ,  
51,7 g Methylendi(phenylisocyanat) (MDI) und  
15 g Butandiol-1,4

miteinander reagieren. Eine 30%ige Lösung (Gewicht/Volumen) dieses Polyurethans in einem Gemisch von Dimethylformamid und Butanon (3 : 2) wurde durch eine Drucknutsche filtriert und so lange gelassen, bis sie blasenfrei war. Diese Polyurethanlösung wurde mit einem Naßauftrag von  $300 \mu\text{m}$  auf die in Beispiel 1 beschriebene poröse Trägermembran aufgetragen. Mit Hilfe von Warmluft wurde das Lösungsmittel entfernt.

#### Beispiel 13

Verwendung der Verbundmembran aus Beispiel 12 für die Trennung von Toluol und Cyclohexan durch



## Pervaporation

Mit Hilfe eines Pervaporatormoduls, wie es z. B. in DE-OS 34 41 190 beschrieben ist, wurde die in Beispiel 12 beschriebene Membran durch Überströmen mit verschiedenen zusammengesetzten Feed-Lösungen (Toluol-Cyclohexan) getestet. Die Versuchsbedingungen und Ergebnisse sind in Fig. 5 und 6 dargestellt.

## Beispiel 14

## Gaspermeabilitäten einer Polyurethan-Verbundmembran

Eine Verbundmembran, wie in Beispiel 12 beschrieben, wurde hergestellt mit dem einzigen Unterschied, daß die Dicke des Naßauftrages nur 100 µm betrug.

Bei 23°C wurde eine kreisförmige Membran mit 8 cm Durchmesser auf Gaspermeabilitäten folgender Gase untersucht:

| Gas          | Permeabilität P in $10^{-6} \cdot \text{m}^3/\text{m}^2 \cdot \text{h} \cdot \text{bar}$ |
|--------------|--|
| Helium       | 499  |
| Stickstoff   | 30   |
| Sauerstoff   | 106  |
| Kohlendioxid | 875  |
| Argon        | 67   |
| Methan       | 71   |
| Butan        | 133  |

Eine überraschend gute Trennleistung für Sauerstoff gegenüber Stickstoff geht aus den Werten hervor. Es errechnet sich eine Selektivität

$$\frac{P_{O_2}}{P_{N_2}} = \frac{106}{30} = 3,5$$

Eine solche Trennleistung erlaubt die Anreicherung von Sauerstoff aus der Luft permeatseitig bzw. eine Abreicherung des Sauerstoffs auf der Feedseite, die gegebenenfalls einer Gewinnung von  $O_2$ -abgereichertem Stickstoff als Schutzgas gestattet.

## Patentansprüche

1. Verbundmembran, bestehend aus
  - i) einer mikroporösen, anorganische Füllstoffe enthaltenden Membran aus einem filmbildenden, thermoplastischen Polymer, wobei die Füllstoffe eine spezifische Oberfläche von 5–200  $\text{m}^2/\text{g}$  aufweisen und 60–90 Gew.-% des Gesamtgewichts der Membran darstellen und
  - ii) eine auf der Membran angebrachten permselektiven elastomeren Trennschicht.
2. Verbundmembran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das filmbildende thermoplastische Polymer ausgewählt ist aus der Gruppe der Polyhydantoine, Polyamide, Polysulfone, Polyetherketone, Polyimide, Polyamidimide, Polyparabansäuren und Polyacrylnitrile.
3. Verbundmembran nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß das filmbildende thermoplastische Polymer aromatische Monomere enthält und einen Erweichungspunkt von mindestens 150°C hat.
4. Verbundmembran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der Füllstoff Titandioxid oder ein Gemisch von Füllstoffen ist, in dem Titandioxid mindestens 50 Gew.-% des Gemisches beträgt.
5. Verbundmembran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Elastomer für die Trennschicht Polybutadien, Polyisopren, Polychloropren, Poly-(butadien-co-acrylnitril), ein EPDM-Kautschuk, Poly(butadien-co-styrol), Poly(dimethylsiloxan), Polyetherurethan oder Polyesterurethan eingesetzt wird.
6. Verbundmembran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die mikroporöse Membran nach i) zunächst auf eine grobporöse Stützschiicht aus einem Vlies oder einem Gewebe angebracht wird, bevor auf ii) die Trennschicht nach ii) angebracht wird.
7. Verbundmembran nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß als Material für die grobporöse Stützschiicht Polyethylen, Polypropylen, Polyester, Polyamid oder Glasfaser in Form von Vliesen oder Geweben eingesetzt wird.
8. Verfahren zur Herstellung einer Verbundmembran nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man
  - a) in die Lösung eines filmbildenden Polymers einen Füllstoff mit einer spezifischen Oberfläche von 5–200  $\text{m}^2/\text{g}$  in einer Menge von 60–90 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des Polymer und des Füllstoffs, eindispersiert, wobei eine homogene Gießlösung mit einer Viskosität von 500–15 000 cP entsteht,
  - b) diese Lösung zu einer Membran in Form einer Folie, eines Rohres, eines Schlauches oder einer Hohlaser verarbeitet, wobei das Lösungsmittel durch Abdampfen oder durch Fällungsokoagulation entfernt wird, und

c) auf der Membran eine permiselektive elastomere Trennschicht in Form einer Lösung des Elastomer mit nachfolgender Entfernung des Lösungsmittels durch Abdampfen aufbringt.

9. Verfahren zur Pervaporation und Gasreinigung, dadurch gekennzeichnet, daß eine Verbundmembran, bestehend aus

i) einer mikroporösen, anorganische Füllstoffe enthaltenden Membran aus einem filmbildenden, thermoplastischen Polymer, wobei die Füllstoffe eine spezifische Oberfläche von 5—200 m<sup>2</sup>/g aufweisen und 60—90 Gew.-% des Gesamtgewichts der Membran betragen, und

ii) einer auf der Membran angebrachten permiselektiven elastomeren Trennschicht, eingesetzt wird.

Hierzu 3 Seite(n) Zeichnungen

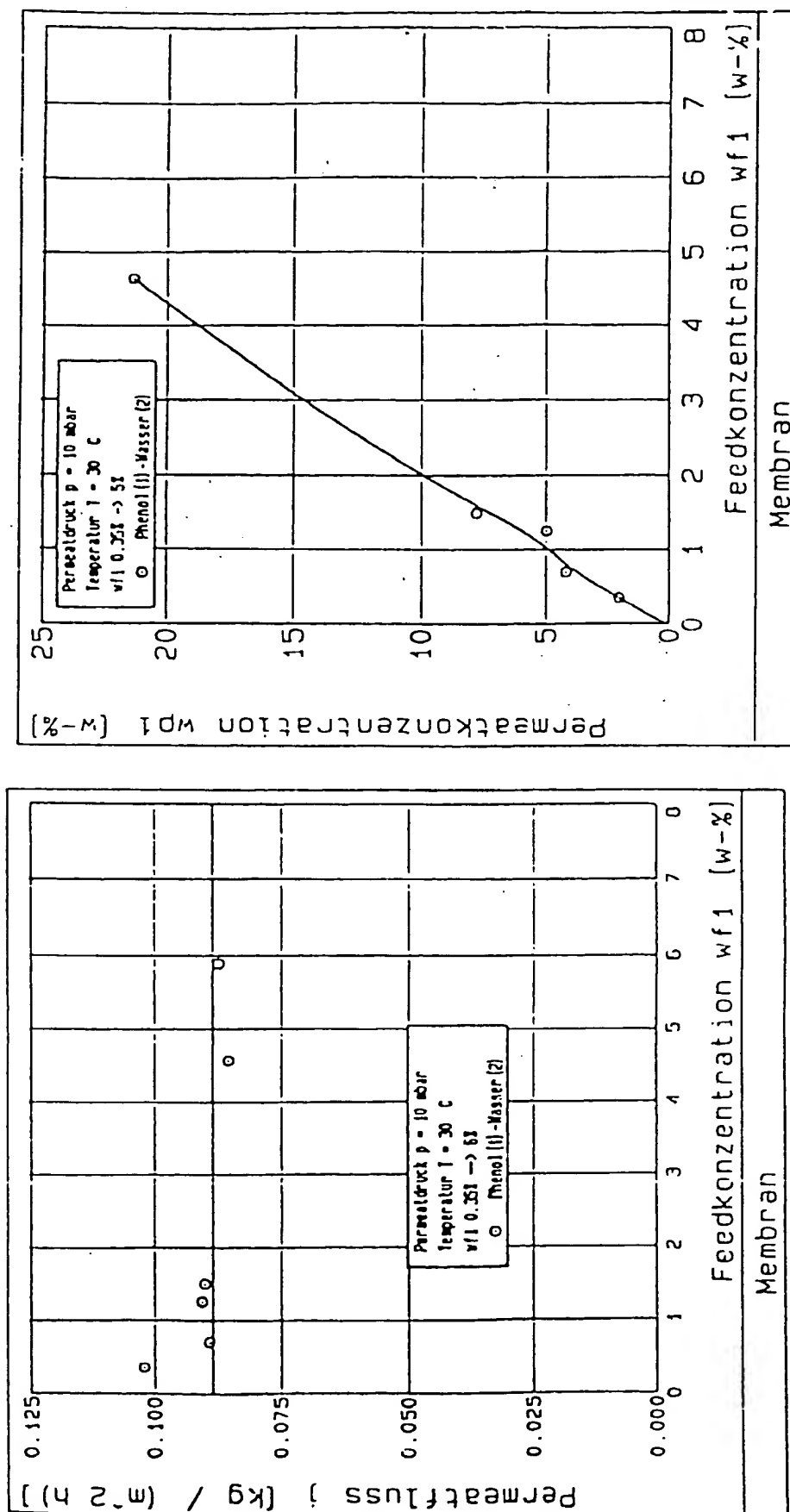


Fig. 3 und 4: Durchflußcharakteristik und Trennwirkung der Membran gemäß Beispiel 5a für die Abtrennung von Phenol aus Wasser durch Pervaporation.

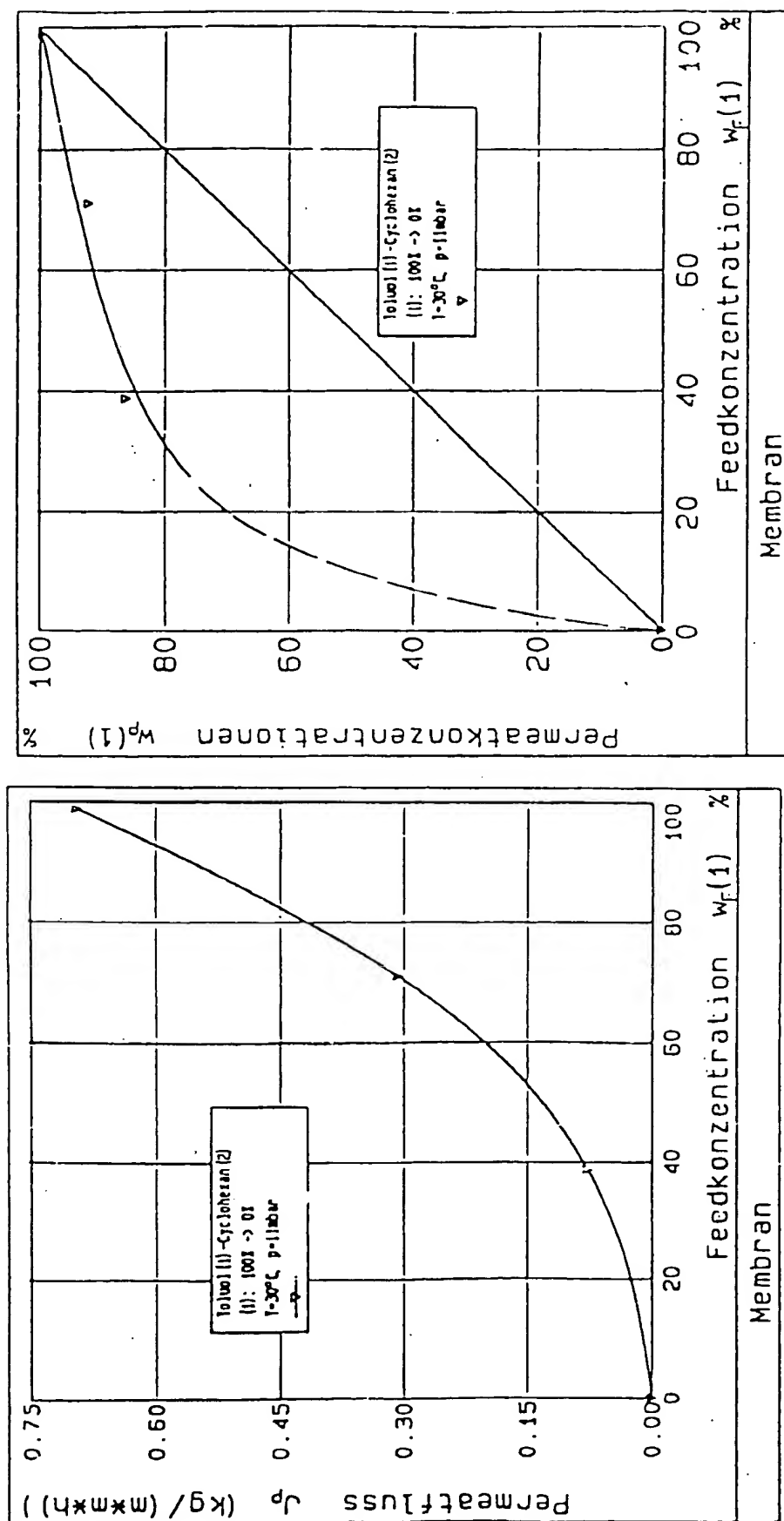


Fig. 5 und 6: Durchflußcharakteristik und Trennwirkung der Membran gemäß Beispiel 12 für die Trennung von Toluol und Cyclohexan durch Pervaporation bei 30°C und einem Permeatdruck von 11 mbar.

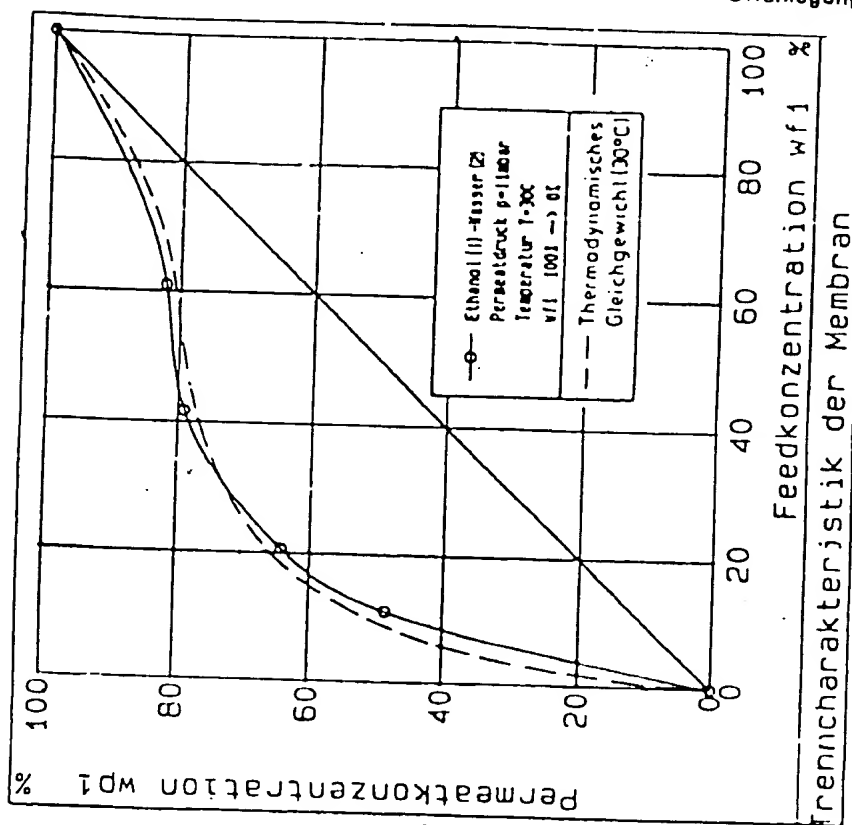
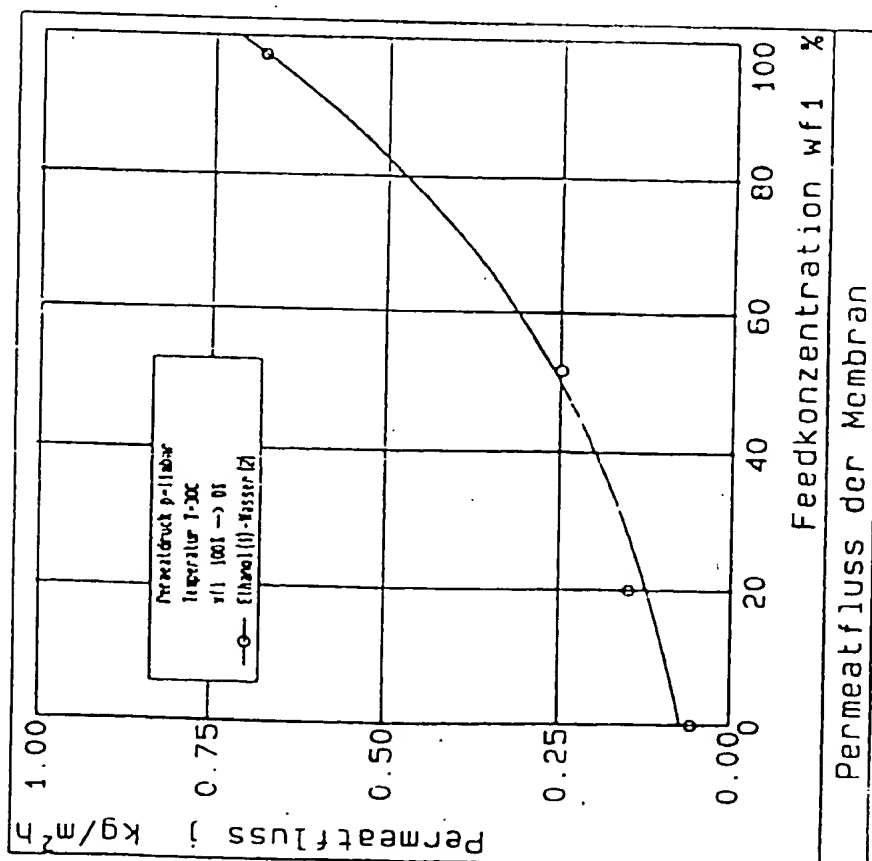


Fig. 1 und 2 (zu Beispiel 8): Durchflußcharakteristik und Trennwirkung der Membran gemäß Beispiel 4a, in Fig. 2 ist als gestrichelte Kurve das thermodynamische Verdampfungsgleichgewicht als Vergleich für die Trennleistung des Membran eingezeichnet.